

高品質シリコン酸化膜のシリコン基板結晶構造依存性に関する研究

著者	高野 順
号	2636
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/10097/7909

氏 名	たか の じゅん 高 野 順
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	高品質シリコン酸化膜のシリコン基板結晶構造依存性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 大見 忠弘
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 坪内 和夫 東北大学教授 室田 淳一 東北大学助教授 須川 成利

論 文 内 容 要 旨

シリコン基板表面に高性能、高信頼性の極めて薄い酸化膜を作るためには、シリコン基板表面のパーティクル汚染、有機物汚染、金属不純物汚染、自然酸化膜、シリコン基板の表面の粗さ（表面マイクロラフネス）を制御することが重要である。極めて薄い酸化膜を形成するにあたり、ウェットプロセスにおける表面マイクロラフネスのシリコン基板の製造方法による違いについて研究した。また、シリコン基板の面方位依存性についても研究を行い、従来の酸素分子酸化では(111)面方位のシリコン基板上に形成した酸化膜の膜質が(100)面方位の基板より劣ることを示し、Kr/O₂ プラズマによる原子状酸素酸化ではこの面方位の差が無くなり、(111)面方位の基板上にも(100)面方位の基板上に形成した場合と同等の良質の酸化膜が形成できることを明らかにした。更に原子状酸素を用いることにより、従来高温で行っていた気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) で成膜した酸化膜のアニール効果が、400℃という低温でそれ以上に得られることを確かめた。

本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文5章よりなる。第1章は序論であり、本研究の背景および半導体デバイスのさらなる微細化・高性能化のために解決しなければならない課題を述べる。

第2章では、極薄シリコン酸化膜の膜質は製造方法に由来したシリコン基板の結晶性に大きく依存し、基板へアンチモンを拡散させることにより、シリコン基板内の空位 (Vacancy) がその膜質を決定していることを紹介する。シリコン基板の表面マイクロラフネスは、薄い酸化膜の電気的特性に大きく影響しており、表面マイクロラフネスの増加は薄い酸化膜の電気的特性を劣化させる。この表面マイクロラフネスの増加は、シリコン基板中の Vacancy の量に依存しており、アンモニア過酸化水素水 (APM) 洗浄のようなアルカリ洗浄においては、Vacancy の量が少ないほど表面マイクロラフネスの増加が起こ

りにくい。Vacancy の量はシリコン原子の結合距離より大きな原子径のアンチモン原子が Vacancy モデルでシリコン基板内を拡散することを利用して、その拡散量を測定することにより比較した。すなわち Sb の拡散量が多いほど、Vacancy の量も多い。図 1 に示すように、Vacancy の量はシリコン基板の製造方法によって異なっており、本研究ではエピタキシャル法で製造した基板が最も Vacancy が少ないことを明らかにした。数多くの洗浄工程が行われるシリコン基板を用いた半導体製造プロセスにおいては、高性能・高信頼性の半導体素子を作るた

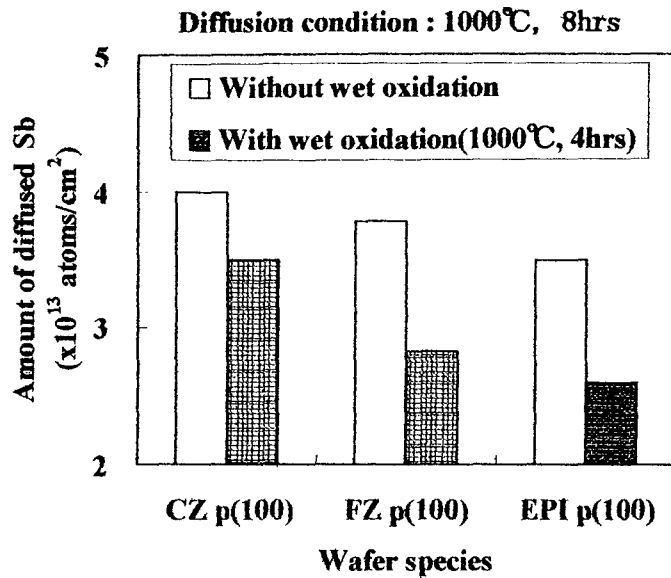


図 1. 犠牲酸化（ウェット酸化）の有無によるシリコン基板中へのアンチモンの拡散量の違い

めにはエピタキシャル基板の導入が不可欠である。また、シリコン基板の結晶の成長方法により Vacancy の量が異なるが、ウェット酸化を行うと、酸化反応が起こっている Si/SiO₂ 界面で発生した Interstitial シリコン原子が Vacancy を埋めることにより、Vacancy 量が低減することを明らかにした。半導体素子の製造で行われる犠牲酸化工程は、Vacancy 量を低減して基板の結晶性を良好にする手法として大きな意味があるといえる。

第 3 章では、極薄シリコン酸化膜の膜質はシリコン基板の面方位に大きく依存し、酸素分子を用いた熱酸化では(111)、(100)面方位のシリコン基板上に形成した薄い酸化膜の電気特性、酸化膜の性質が異なることを述べる。シリコン基板の面方位、(111)、(100)の違いにより、同じ結晶構造のシリコンであっても表面マイクロラフネス、熱酸化したときの Si/SiO₂ 界面マイクロラフネス、薄い酸化膜の電気特性に大きな差があることが明らかとなった。ウェットケミカルプロセスの APM 洗浄や高温高真空中に曝されたときの表面マイクロラフネスの増加は(111)面方位のシリコン基板の方が(100)面方位のシリコン基板に比べて小さいが、熱酸化を行ったときの Si/SiO₂ 界面マイクロラフネスの増加は(111)面方位のシリコン基板が(100)面方位のシリコン基板に比べて大きい。図 2 に(100)、(111)面方位のシリコン基板における酸化膜厚と Si/SiO₂ 界面マイクロラフネスの関係を示す。フィールド酸化や犠牲酸化のような酸化膜厚が 10nm を越える熱酸化を行うと、(111)面方位のシリコン基板は Si/SiO₂ 界面マイクロラフネスの増加が引き起こされるため、電気特性の優れた信頼性の高い酸化膜を形成することはできない。

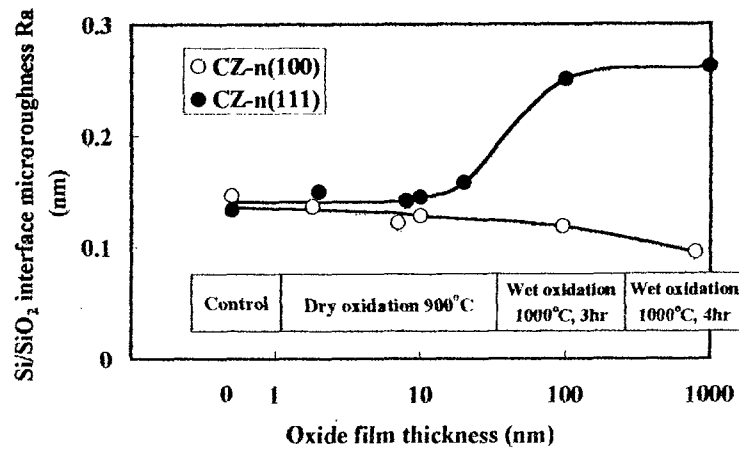


図 2. (100)、(111)面方位のシリコン基板を酸化したときの酸化膜厚と Si/SiO₂ 界面マイクロラフネスの関係

また、(111)面方位のシリコン基板は、Si/SiO₂ 界面マイクロラフネスの増加を引き起こさない 10nm 以下の酸化膜でも、(100)面方位のシリコン基板に比べて電気的特性が劣る。これは、酸化速度、酸化膜のエッチング速度、XPS による Si-O の結合エネルギーの違いから (図 3)、表面や界面のマイクロラフネスに起因しない、酸化膜の構造自体の違いにより引き起こされていることが明らかとなった。

第 4 章では、マイクロ波励起高密度プラズマ装置を用いて、プラズマ中で発生する原子状酸素によって 400°C の低温でシリコン表面の直接酸化を行い、形成した酸化膜の X 線光電子分光法(XPS)による測定やフッ化水素酸によるエッチングによって、(111)面方位のシリコン基板上にも良質の酸化膜が形成されることを示す。また、原子状酸素を照射した CVD シリコン酸化膜のフッ化水素酸によ

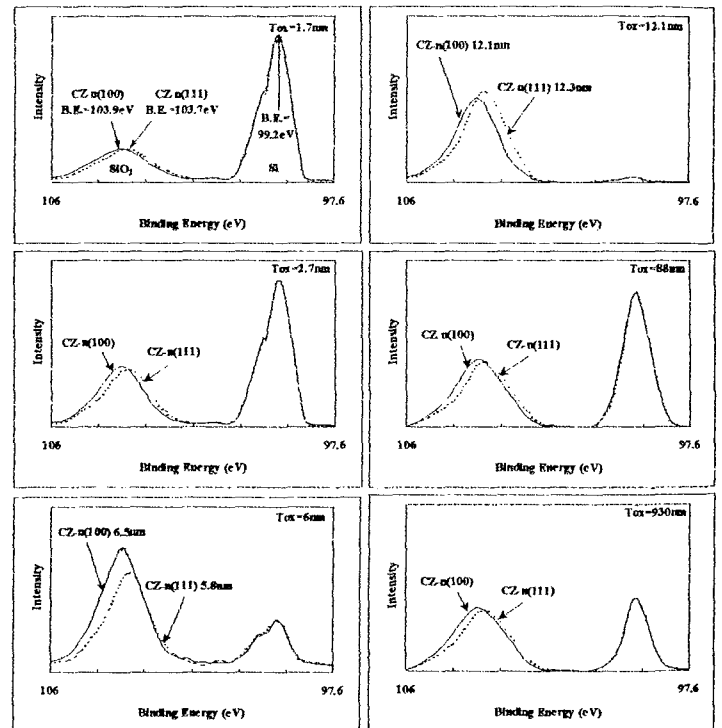


図 3. (111)、(100)面方位のシリコン基板上に形成した熱酸化膜の Si2p の XPS 測定チャート

るエッチング挙動から、その膜質が大きく改質できることを紹介し、CVD シリコン酸化膜の低温アニールに適用可能であることを示す。マイクロ波励起高密度プラズマ装置を用いて Kr/O₂ プラズマで発生

する原子状酸素で酸化をことで、シリコン酸化膜にダメージの入らない低エネルギーイオン照射下での高品質シリコン酸化膜を低温で成膜することが可能となった。Kr/O₂ プラズマ中で生成した大量の原子状酸素でシリコン酸化膜の低温成膜を行うことにより、従来の酸素分子や水分子による高温熱酸化では不可能であった(111)面方位のシリコン基板上に優れた膜質のシリコン酸化膜が成膜できることが明らかとなった。全行程 550℃以下の低温プロセスが確立され、気体分離配線構造、金属ゲート、高（強）誘電率ゲート絶縁膜、金属基板 SOI

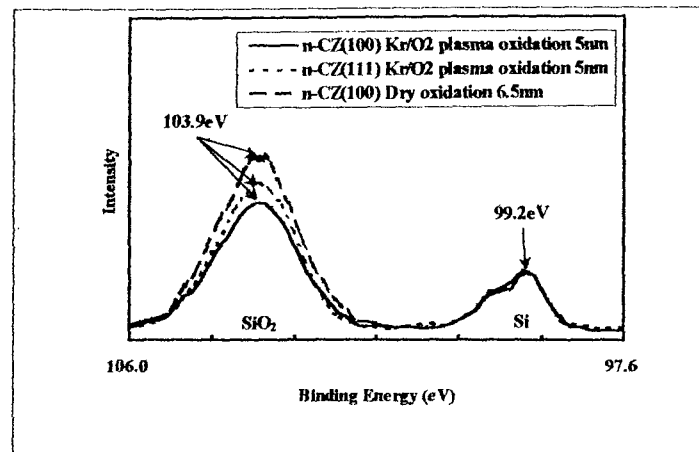


図 4. 400℃で Kr/O₂ プラズマ酸化した(100)、(111)面方位のシリコン基板的 Si_{2p} の XPS チャート

(Silicon-on-Insulator) を用いた 3 次元デバイスの実現が可能となる。

また、従来高温のアニール処理が必要であった CVD 法で成膜したシリコン酸化膜 (NSG 膜) も、Kr/O₂ プラズマ中で大量に発生させた酸素ラジカルを照射することにより、400℃で高温アニール以上の膜質の改善ができる。この効果は 0.5%HF によるエッチレートで確認した。図 5 に示すように最表面近傍では熱酸化膜に近いエッチレートとなっており、NSG 膜に Kr/O₂ プラズマを照射することにより、従来の高温アニール (850℃、30 分) 処理と同等以上のアニール効果を 400℃の低温で実現することができることを明らかにした。三次元デバイスの実現にはプロセスの低温化が必要であり、本技術により低温での CVD 膜の膜質改善が可能となった。さらに、本技術は、成膜後、膜中に存在する酸素欠損を補うために高温酸素雰囲気アニール処理が必要な酸化インジウム薄膜(ITO)や強誘電薄膜への応用が期待できる。

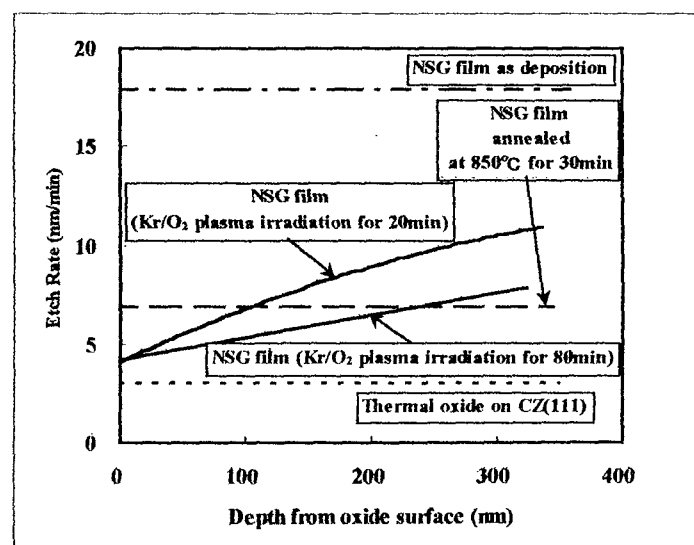


図 5. 種々の処理をした NSG 膜を 0.5%HF でエッチングしたときのエッチング深さとエッチレートの関係 (25.0℃)

第 5 章において本論文の結論をまとめる。以上要するに本論文は、酸化反応に必要なラ

ジカルを狙い済まして選択的に大量に生成することで、基板温度 400℃の低温で、今までまったく不可能であった高品質なゲートシリコン酸化膜を(111)面方位基板上に形成する技術、また従来高温で行われていたアニールを 400℃程度の低温で実現する技術を確立したもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

論文審査結果の要旨

半導体集積回路技術をさらに進展させていく上で、最も原理的な限界に近い課題はゲート酸化膜の薄膜化である。シリコン基板表面に高性能、高信頼性をもつ薄いシリコン酸化膜を形成するためには、シリコン基板表面のパーティクル汚染、有機物汚染、金属不純物汚染、自然酸化膜、表面マイクロラフネスを精密に制御した上で極薄酸化膜成膜プロセスを確立することが重要である。著者は、精密なウェットエッチング技術を確立し基板洗浄プロセスで発生する表面マイクロラフネスとシリコン基板中の空孔(Vacancy)の存在との関連を明らかにするとともに、従来の酸素分子・水分子を使用した熱酸化法と新規な原子状酸素を使用したマイクロ波励起プラズマ酸化法におけるシリコン酸化膜質のシリコン基板の面方位依存性を明らかにして、極薄酸化膜形成の指導原理を確立した。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文5章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、シリコン基板中の空孔の量が基板洗浄プロセスで発生する表面マイクロラフネス量と極めてよい相間があること、および、ウェット酸化を行うことで酸化反応が進行するシリコン・酸化膜界面で発生する格子間シリコン原子が空孔を埋めて低減しシリコン基板およびシリコン酸化膜を高品質化することを実験的に明らかにした。これは、シリコン基板の結晶性とシリコン酸化膜の高品質化の因果関係を明らかにしたものであり重要な成果である。

第3章では、(100)面及び(111)面方位のシリコン基板に酸素分子、水分子を使用した熱酸化を行い、酸化膜／シリコン界面のマイクロラフネス、シリコン酸化膜のシリコン酸素結合エネルギー、エッチング速度の結晶面方位依存性を詳細に論じている。(111)面方位上の酸化膜の電気特性が(100)面方位上のものより劣る原因が約10 nm の膜厚を超えるシリコン酸化膜では酸化膜／シリコン界面のマイクロラフネスの増加が主な原因であり、また約10 nm 以内の膜厚のシリコン酸化膜では酸化膜構造の差にあることを明らかにした。

第4章では、マイクロ波励起高密度低電子温度プラズマ装置を用いて、クリプトン・酸素の混合ガスを導入して選択的かつ大量に発生させた原子状酸素を用いて400 °Cの低温でシリコン表面の直接酸化を行ったシリコン酸化膜の(100)面及び(111)面方位シリコン基板依存性を明らかにした。原子状酸素を使用して形成したシリコン酸化膜のシリコン酸素結合エネルギーおよびエッチング速度を詳細に論じ、シリコン酸化膜の構造が面方位に依存しないことを明らかにした。これは、原子状酸素による酸化法によれば(100)面方位以外の他の面方位のシリコンに高品質なシリコン酸化膜を形成できることを酸化膜構造の面から示したものであり極めて革新的な成果である。また、原子状酸素を照射した CVD シリコン酸化膜のフッ化水素酸によるエッチング挙動から、CVD シリコン酸化膜の酸素欠損を原子状酸素が回復させ良好な電気特性を有するCVDシリコン酸化膜を形成できることを明らかにした。これは原子状酸素照射により強誘電薄膜や高誘電率薄膜等の酸化物薄膜の高品質化が行えることを示したものであり、波及効果が極めて大きい成果である。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、基板結晶性と表面マイクロラフネスとシリコン酸化膜の膜質の関連を明らかにするとともに、新規な原子状酸素によるマイクロ波励起プラズマ酸化法の有用性を明らかにし、極薄シリコン酸化膜形成の指導原理を確立したもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。